



(19) **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 198 60 135 A 1**

(51) Int. Cl. 7:  
**B 05 D 5/00**  
B 05 D 3/00  
C 04 B 41/91  
C 04 B 41/81

(21) Aktenzeichen: 198 60 135.2  
(22) Anmeldetag: 24. 12. 1998  
(43) Offenlegungstag: 29. 6. 2000

**DE 198 60 135 A 1**

(71) Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:  
Reihs, Karsten, Dr., 50679 Köln, DE; Duff,  
Daniel-Gordon, Dr., 51373 Leverkusen, DE;  
Wießmeier, Georg, Dr., 51061 Köln, DE; Köhler,  
Burkhard, Dr., 51373 Leverkusen, DE

(56) Entgegenhaltungen:  
US 56 93 236  
EP 4 76 510 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Basis von Wolframcarbid

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften beschrieben, bei dem eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden, mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, die Oberfläche gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben oder oleophoben Überzug versehen wird.

**A 1**

**DE 198 60**

*33546*  
BRUNDESDRUCKEREI 135 00 000 000 000

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ultraphobe Oberfläche, deren Herstellung und Verwendung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframborbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel > 150° und dem o. g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z. B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z. B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel  $\geq 150^\circ$ , sowie bevorzugt einen Abrollwinkel  $\leq 10^\circ$  aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10 µl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche gelöst, das Gegenstand der Erfindung ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframborbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

Ein Formkörper, der mit der erfindungsgemäßen Oberfläche versehen werden soll, besteht entweder insgesamt aus Wolframborbid oder hat eine Oberfläche aus Wolframborbid,

wobei die Oberfläche mit jeder dem Fachmann geläufigen Verfahrensweise aufgebracht werden kann. Wolframborbid im Sinne der Erfindung bedeutet nicht nur reines Wolframborbid sondern auch Legierungen bzw. Mischungen, in denen der Wolframborbid Anteil > 30 Gew.-%, vorzugsweise > 45 Gew.-% ist.

Das Wolframborbid kann mit jedem zur Laserablation geeigneten Laser strukturiert werden. Vorzugsweise beträgt die Wellenlänge des Laserlichtes zwischen 500 und 550 nm. Besonders bevorzugt wird hierfür ein Nd:YAG Laser eingesetzt.

Ebenfalls bevorzugt hat der Laser einen Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche von 30 bis 70 µm, besonders bevorzugt 45 bis 55 µm.

Die Leistungsdichte des Lasers auf der Substratoberfläche beträgt vorzugsweise  $10^5$  bis  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>, besonders vorzugsweise  $10^5$  bis  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>.

Bevorzugt beträgt die Scangeschwindigkeit (Abtastgeschwindigkeit) 30 bis 50 mm/s, besonders bevorzugt 35 bis 45 mm/s.

Der Linienversatz benachbarter Abtastlinien beträgt vorzugsweise 10 bis 500 µm, besonders vorzugsweise 50 bis 250 µm.

Nach der Behandlung mit dem Laser werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsmittel, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z. B. im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Etherecarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Iminische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen.

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkylamide, Ester, Aminoxyde und Alkylpolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100%, besonders bevorzugt 60 bis 95% der Wasserstoffatome durch Fluoratom substituiert sind. Beispielsweise perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Al-

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläch-Verbindungen mit einer Molmasse  $M_w > 500$  bis 1.000.000, bevorzugt 1000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nennionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Piropl- und Piroplcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxidenheiten versehene C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Ammalsalze, vorzugsweise als Diethylaminalsalz vor.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf der gelaserten Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die gelaserte Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z. B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z. B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultrahydrophoben Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktw-

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beanspruchung werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielsweise seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern, deren Oberfläche mechanisch stark beansprucht wird.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphobe Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedruckt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrumpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z. B. für Sanitäreinrichtungen, Haushaltsgeräte.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von einem Beispiel erläutert, das je nach den allgemei-

Vorstellung, die sie seit 1949 teilt, und mit der die Selbstentgangsfaktoren einleitet, ist die Oberfläche von Zeit zu Zeit. Dieser ist die Antwort. Was ist das, was die Zeit ist?

WOLF, J. L. 1990. Plankton sampling with a surface pump: A comparison of two techniques for determining zooplankton abundance and biomass. *Journal of Great Lakes Research* 16:103-110.

Scangeschwindigkeit: 40 mm/s, Linienversatz: 10 µm  
 Laserleistung: 3 W; Pulslänge: 100 ns, Frequenz: 4 kHz  
 Strahldurchmesser: 50 µm

Das eingeschriebene Muster hat näherungsweise quadratische Säulen im Format  $67 \times 67 \mu\text{m}^2$ , deren Höhe 200 µm beträgt. Der Abstand zwischen den Säulen ist ungefähr 200 µm. Die Wolframcarbidoberfläche ist durch Schmelz- bzw. Kondensationsvorgänge im Bereich der eingeschriebenen Stellen stark aufgeraut.

Das so behandelte Substrat wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, "In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research", Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiernüt als Referenz eingeführt und ist somit Teil der Offenbarung.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $155^\circ$  auf. Bei einer Neigung der geraden Oberfläche um  $< 10^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl spontan ab.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlänge des Lasers 500 bis 550 nm beträgt.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Laser ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser verwendet wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahldurchmesser des Lasers auf der Oberfläche 30 bis 70 µm, vorzugsweise 45 bis 55 µm beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Laserleistungsdichte an der Oberfläche  $10^2$  bis  $10^3 \text{ W/cm}^2$ , vorzugsweise  $10^2$  bis  $10^3 \text{ W/cm}^2$  beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit dem Laserstrahl punktförmig abgetastet wird und die Abtastgeschwindigkeit 30 bis 50 mm/s, vorzugsweise 35 bis 45 mm/s beträgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Linienversatz benachbarter Abtastlinien 10 bis 500 µm, vorzugsweise 50 bis 250 µm beträgt.
8. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 8.

10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrumpfen.

11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als selbstreinigende Beschichtung oder Belag von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z. B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.